

ГРП не приводить до зміни в'язкопружних властивостей системи, оскільки вони не вступають у хімічні перетворення.

Таким чином, досліджено структуру ЕАУ-композицій, модифікованих трьома типами функціональних ГРП. Це ГРП, що мають змогу впливати завдяки своїй функціональності на структуру лише карболанцюгової (АГРП), тільки гетероланцюгової (ЕГРП) та одночасно карбо- і гетероланцюгової (25V10, 84V15, 75V17 и 83V18) складових ЕАУ-сітки. Всі модифіковані системи є гетерофазними з наявністю міжфазних областей. Найбільш чітко проявляються відмінності у структурі модифікованих композицій при збільшенні кількості модифікатора. Лише при модифікації ЕГРП величина T_c матриці не зменшується, хоча збільшення концентрації цього модифікатора і приводить до розширення області релаксації, що відповідає утворенню великої кількості перехідних міжфазних областей.

РЕЗЮМЕ. Исследована структура эпоксиакрилат-уретановых композиций, модифицированных гиперразветвленными простыми и сложными полиэфирами с концевыми гидроксильными, эпоксидными и аллильными группами. В зависимости от типа реакционно-способных групп эти соединения способны встраиваться при отверждении системы раздельно в карбо- и гетероцепную или одновременно в обе составляющие с образованием микрогетерогенной структуры композита. Специфическое влияние каждого из модификаторов

на структуру отвержденного композита проявляется только при увеличении его содержания в композиции.

SUMMARY. The structure of bisphenol-A based epoxyacrylate-urethane compositions modified with hyperbranched polyethers and polyesters containing hydroxy-, epoxy- and allylic end groups was investigated. These compounds incorporate separately into carbo- and heterochain or simultaneously into the both components of hardened composition depending on type of reactivity groups with formation of microphase structure of composite. Specific influence of each modifiers on the structure of the hardened composite is reflected only with increasing its contents in the composition.

1. Burchill P.J., Pearce P.J. *Polymeric Materials Encyclopedia* / Ed. J.C. Salamone. -Boca Raton: CRC Press, 1996. -Vol. 3. -P. 1204—1220.
2. Ratna D., Varley R., Singh Raman R.K., Simon G.P. // *J. Mater. Sci.* -2003. -**38**. -P.147—154.
3. Ratna D., Simon G.P. // *Polym. Eng. Sci.* -2001. -**41**. -P. 1815—1822.
4. Oh J.H., Jang J., Lee S.-H. // *Polymer.* -2001. -**42**. -P. 8339—8347.
5. Mezzenga R., Plummer C.J.G., Boogh L., Menson J.-A.E. // *Ibid.* -2001. -**42**. -P. 305—317.
6. Plummer C.J.G., Mezzenga R., Boogh L., Menson J.-A.E. // *Polym. Eng. Sci.* -2001. -**41**. -P. 43—52.
7. Kim Y.H. // *J. Polym. Sci.: Pt A: Polymer Chemistry.* -1998. -**36**. -P. 1685—1698.
8. Dean K., Cook W.D., Rey L. et al. // *Macromolecules.* -2001. -**34**, № 19. -P. 6623—6630.
9. Гришук О.И., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // *Вопросы химии и хим.технол.* -2005. -№ 2. -С. 116—120.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 09.03.2005

УДК 541.64

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Ж.-М. Гене, В.І. Висоцька, В.Г. Сиромятніков

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА І ДЕЯКІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МОЖЛИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ, ПРИЩЕПЛЕНИХ ДО ДЕКСТРАНУ

Методом радикальної прищепленої кополімеризації синтезовано ряд прищеплених кополімерів поліакриламід до декстрану. Методами ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії доведено утворення прищеплених кополімерів. Молекулярні характеристики синтезованих сполук були розраховані за даними елементного аналізу, світлорозсіювання та віскозиметрії. Методами світлорозсіювання та віскозиметрії доведено, що внутрішньомолекулярна структура синтезованих сполук залежить від співвідношення мономерних ланок декстрану та ПАА в зразках, що пов'язано з перерозподілом внутрішньомолекулярних Н-зв'язків в залежності від довжини основного та прищепленого ланцюгів. Показано, що синтезовані кополімери зв'язують йони Al^{3+} і тому можуть використовуватись для очищення води.

© Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Ж.-М. Гене, В.І. Висоцька, В.Г. Сиромятніков, 2006

Полімери з лігандами, здатними зв'язувати йони металів, викликають значний інтерес в останні роки. Особливої актуальності це питання набуло після аварії на Чорнобильській атомній станції, так як поширення йонів важких металів у ґрунті, а особливо в водних ресурсах, привело до катастрофічного погіршення екологічної ситуації не лише в Україні. Відомо, що на даний час в процесах очистки води успішно використовуються як синтетичні [1], так і природні водорозчинні полімери [2—4]. Синтетичні полімери є більш ефективними, ніж природні, але вони нестійкі до дії турбулентного потоку. Перевагою природних полімерів, а саме полісахаридів, є їх стійкість до деградуючого впливу турбулентного потоку та здатність до біорозкладу [5]. Було зроблено спроби поєднати властивості цих сполук шляхом прищеплення синтетичного полімеру на природну основу. Так прищеплено поліакриламід (ПАА) на крохмаль [2], карбоксиметилцелюлозу [6], альгінат натрію [7] тощо. Показано, що дані сполуки є високоефективними флокулянтами. Проте відомості про їх внутрішньомолекулярну структуру, стан у розчині практично відсутні. Безсумнівно, що саме ці дослідження є дуже важливим кроком до розуміння механізму зв'язування забруднювачів, вони дозволять цілеспрямовано синтезувати кополімери з заданою внутрішньомолекулярною структурою, тобто регулювати розміри гідрофобних доменів чи гідрофільних порожнин, які зможуть адсорбувати забруднювачі антропогенного характеру. Дана робота присвячена синтезу та дослідженню здатних до біодеградації водорозчинних прищеплених кополімерів з функціональними групами, що можуть утворювати донорно-акцепторні зв'язки. Ми прищеплювали на декстран поліакриламідні ланцюги, враховуючи, що останній є дуже ефективним флокулюючим агентом. Крім того, ПАА легко піддається хімічному модифікуванню. Як було показано [8], гідролізований ПАА має вищу флокулюючу здатність, ніж вихідний полімер. Вибір декстрану серед широкого кола полісахаридів був обумовлений декількома факторами. По-перше, він є досить доступним полісахаридом з широким спектром молекулярних мас. По-друге, розгалуженість певних декстранів є меншою 0.5 %, що робить їх ідеальною моделлю для наукових досліджень. По-третє, декстриани є достатньо стійкими до дії кислот і основ, а також містять багато здатних до зв'язування гідроксильних груп. Дані системи цікаві не лише з практичної, але і з наукової точки зору завдяки своїй здатності утворювати внутрішньомолекулярні

Н-зв'язки між основним та прищепленими ланцюгами, що приводить до різноманітних інтра- та інтермолекулярних структур [9, 10].

Для синтезу ми використовували декстран (Leuconostoc) з молекулярною масою $M_w=5 \cdot 10^5$ (D500) Fluka, декстриани з молекулярними масами $M_w=2 \cdot 10^4$ (D20) та $M_w=7 \cdot 10^4$ (D70) Serva (Швеція). Цератонітрат амонію (IV) Aldrich (США) був використаний як ініціатор. Акриламід (AA) Reanal (Угорщина) був тричі перекристалізований з хлороформу і висушений у вакуумі протягом 24 год.

Прищеплені кополімери поліакриламід до декстрану синтезували за модифікованою методикою радикальної прищепленої кополімеризації з використанням як ініціатора солі Се (IV) [11]. 0.02 ммоль декстрану розчиняли в 100 мл дистильованої води при перемішуванні і продували очищеним аргонем протягом 15 хв. Ініціатор вводили у вигляді 0.12 ммоль церій амоній нітрату в 0.125 N HNO_3 . 0.1 моль AA додавали через 10 хв після введення ініціатору. Реакційну суміш залишали на 24 год при кімнатній температурі. Отриманий в'язкий розчин розбавляли водою, полімер висаджували ацетоном і ліофільно висушували.

Утворення прищеплених кополімерів підтверджували елементним аналізом на азот, кисень, вуглець і водень (табл. 1) та даними ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії.

Т а б л и ц я 1

Результати елементного аналізу (%)

Зразок	N	C	H	O
D20-ПАА	17.11	45.91	7.11	25.54
D70-ПАА	14.89	45.11	6.93	27.24
D500-ПАА	8.47	42.78	6.73	35.83

ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі Nicolet NIXUS-475 в області $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Зразки готували у таблетках з КВг. ^1H ЯМР-спектри записувались на спектрометрі AVANCE (600.13 МГц). Готували розчини кополімерів у D_2O . Експеримент проводився при кімнатній температурі.

Для отримання молекулярних характеристик кополімерів у розчині, а саме середньомасової молекулярної маси M_w , радіусу інерції R_g макромолекулярного клубка та другого віріального коефіцієнта A_2 , використовували метод статистично-

го розсіювання світла. Коефіцієнт надлишкового розсіювання вертикально-поляризованого світла у водних розчинах вимірювали на приладі фірми SEMATECH з He-Ne лазером ($\lambda=632.8$ нм) в області кутів розсіювання від 30 до 150° . Як еталон використовували бензол. Всі розчини і розчинник після розбавлення фільтрувались через фільтри Millipore 0.45 мкм безпосередньо у вимірювальну кювету. Результати обробляли за методом Зіма [12], використовуючи рівняння:

$$\frac{KC}{R(q)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{q^2}{3} \right] + 2A_2C.$$

Інкремент показника заломлення n/C розчинів кополімерів для розрахунку оптичної сталої визначали інтерферометричним методом [13].

Віскозиметричні дослідження проводили для розведених розчинів при $T=298 \pm 0.1$ К в каплярному віскозиметрі типу Оствальда ($\tau_0=82$ с при $T=298$ К). Результати обробляли за рівнянням [11]:

$$\frac{\eta_{\text{num}}}{C} = [\eta] + k_H[\eta]^2 C.$$

В процесі синтезу ми прищеплювали поліакриламід до декстранів різної молекулярної маси, отримавши відповідно прищеплені кополімери Д20-ПАА, Д70-ПАА та Д500-ПАА. Доведено [12], що при концентраціях акриламідів і солі Се (IV), які використовувались під час кополімеризації, гомополімер в процесі синтезу не утворюється.

Реакція прищепленої кополімеризації йде за радикальним механізмом за схемою 1 [13].

За даними елементного аналізу (табл. 1) розраховували процентний вміст поліакриламідної та декстранової компонент у прищеплених кополімерах, співвідношення β мономерних ланок ПАА і декстрану в зразках ($\beta = \alpha_1/\alpha_2$, де α_1 — кількість мономерних ланок ПАА, α_2 — кількість мономерних ланок декстрану в макромолекулі прищепленого кополімеру, молекулярну масу прищеплених кополімерів $M_{\text{ПК}}$ ($M_{\text{ПК}} = M_{\text{ПАА}} + M_{\text{Д}}$), а також вміст вологи в зразках. Результати представлені в табл. 2, з якої видно, що загальна молекулярна маса прищеплених ланцюгів ПАА в кополімерах різна — з підвищенням молекулярної маси декстранової компоненти збільшується загальна молекулярна маса щеплень. Згідно з класичними уяв-

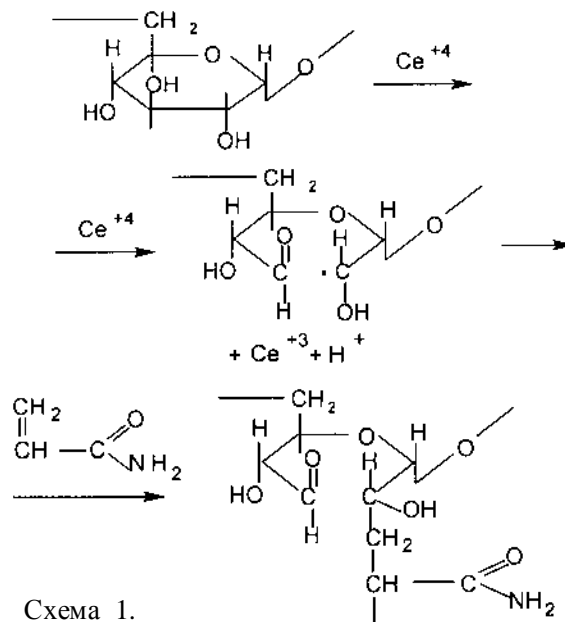


Схема 1.

леннями, ми повинні були отримати кополімери із співрозмірною довжиною і кількістю прищеплених ланцюгів, так як мольне співвідношення Се (IV)/декстран і кількість введеного мономера були однаковими в процесі кожного синтезу. На нашу думку, причиною розбіжності теоретично передбачених і отриманих молекулярних характеристик кополімерів Д-ПАА може бути макромолекулярна структура декстрану в розчині. Відомо, що висока регулярність макромолекул полісахаридів приводить до певної впорядкованості їх макромолекулярної структури [13]. Макромолекули декстрану в розчині мають компакту спіралеподібну структуру за рахунок утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, а розмір макромолекулярного клубка залежить від молекулярної маси. Ми вважаємо, що високоорганізована макромолекулярна структура декстрану затруднює проникнення ініціатора всередину макро-клубка, тому реакційно здатними залишаються

Т а б л и ц я 2

Молекулярні характеристики прищеплених кополімерів, розраховані за даними елементного аналізу

Зразок	ПАА	Декстран	β	$M_{\text{ПК}} \cdot 10^{-6}$	$M_{\text{Д}} \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{ПАА}} \cdot 10^{-6}$	Вологість, % мас.
	% мас.						
Д20-ПАА	85.45	6.35	45	0.28	20	0.26	8.21
Д70-ПАА	75.51	15.35	11	0.41	70	0.34	9.14
Д500-ПАА	42.96	47.25	2	0.92	500	0.42	9.79

тільки гідроксильні групи глікозидного кільця, які знаходяться на поверхні макроклубка. Згідно з умовами проведення реакції на першому етапі ініціатор витрачається на утворення активних центрів на полісахаридному ланцюзі. Однак відомо [14], що ініціатор може як створювати активні центри на полімерному ланцюзі, так і обривати зростаючий ланцюг. Оскільки загальна кількість ініціатору була однаковою для всіх синтезів, а кількість активних центрів різко зменшувалась з молекулярною масою полісахариду, то у випадку синтезу прищепленого кополімеру на основі Д20 значно більша кількість ініціатору залишається незв'язаною і витрачається також на обрив зростаючого ланцюга ПАА. Таким чином, із зменшенням молекулярної маси декстрану, ефективність процесу щеплення зменшується.

ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопією було підтверджено утворення в процесі реакції прищеплених кополімерів. ІЧ-спектри Д500, поліакриламід, а також прищепленого кополімеру Д500-ПАА, як приклад, представлені на рис. 1. В ІЧ-спектрах прищепленого кополімеру в області $750\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ присутні смуги конформаційних коливань α -глюкозидних кілець декстрану, а також характеристичні Амід I (валентні коливання $\text{C}=\text{O}$ груп) та Амід II (деформаційні коливання $-\text{NH}$ груп) смуги ПАА при $1730\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ [16]. В області $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах прищеплених кополімерів декстрану спостерігається широкий розмитий пік, оскільки характеристичні смуги валентних коливань $-\text{OH}$ груп глюкозидного кільця перекриваються не лише з валентними коливаннями $-\text{NH}$ груп поліакриламідних ланцюгів, але також з валентними коливаннями OH груп, зв'язаної води, яка знаходиться в кополімерах (табл. 2)

навіть при ретельному висушуванні зразків. Тому коректний аналіз змін спектру в цій області провести досить складно. Для кополімеру Д70-ПАА і, особливо, для Д20-ПАА характеристичні полоси коливань глікозидного кільця стають мало вираженими, що пов'язано з різким зменшенням вмісту декстранової компоненти (табл. 2). Проте на ^1H ЯМР спектрі (рис. 2) навіть для зразка Д20-ПАА із вмістом декстранової компоненти лише 6.35% (табл. 2) поряд із сильними сигналами протонів ПАА прищеплених ланцюгів, а саме метинових

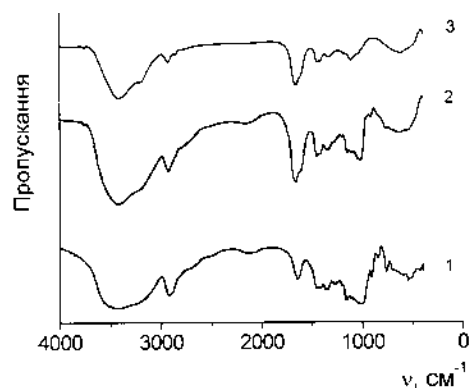


Рис. 1. ІЧ-спектри Д-500 (1), Д500-ПАА (2), ПАА (3).

груп при 2.2 та 2.3 ppm та метилових груп при 1.6 та 1.7 ppm [17], явно проявляються характеристичні резонансні піки протонів метилових і п'яти метинових груп глікозидного кільця при 3.40—3.92 ppm та 4.91 ppm [18].

Таким чином, представлені результати підтверджують утворення прищепленого кополімеру в процесі синтезу.

Молекулярні параметри кополімерів Д-ПАА, визначені методом пружного світлорозсіювання та віскозиметрії, представлені в табл. 3. Значення M_w є значно більшим, ніж молекулярна маса, розрахована за даними елементного аналізу. Це свідчить про те, що дані кополімери у водному розчині знаходяться в асоційованому стані. Порівнюючи значення $M_{\text{ПК}}$ та M_w , розраховано кількість макромолекул в асоціаті N .

Значення другого віріального коефіцієнта A_2 (табл. 3) лише на один порядок більше значення A_2 для систем в θ -розчиннику. Відомо [19], що для непротікаємих клубків гнучколанцюгових макромолекул ($M \geq 2 \cdot 10^4$) в хороших розчинни-

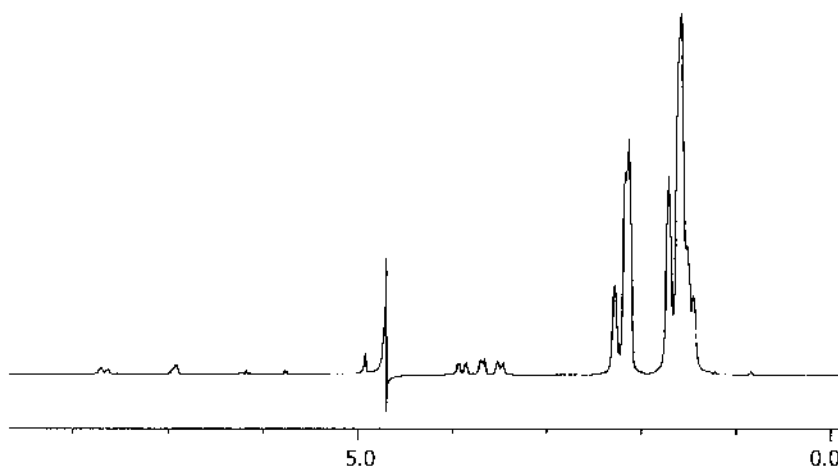


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр кополімеру Д20-ПАА.

Т а б л и ц я 3

Молекулярні параметри прищеплених кополімерів, визначені методом світлорозсіювання

Зразок	$M_{ПК} \cdot 10^{-6}$ ^а	$M_w \cdot 10^{-6}$ ^б	N ^в	$A_2 \cdot 10^4$ ^г	R_g ^д , нм	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ ^е , мл·г ⁻¹	$A_2M/[\eta]$
Д20-ПАА	0.28	0.87	3	3.1	60	2.3	1.17
Д70-ПАА	0.41	1.2	3	3.37	52	2.0	2.0
Д500-ПАА	0.92	3.75	4	3.0	135	3.1	3.29

^а Молекулярна маса, розрахована за даними елементного аналізу; ^б молекулярна маса, розрахована за даними світлорозсіювання; ^в кількість макромолекул в асоціаті; ^г другий віріальний коефіцієнт, розрахований за даними світлорозсіювання; ^д радіус інерції макромолекули кополімеру; ^е характеристична в'язкість.

ках існує кореляція між величинами A_2 та характеристичною в'язкістю розчину $[\eta]$. Як було показано [19], для таких систем величина $A_2M/[\eta]$ лежить в межах 1.0—1.4. Для кополімеру Д20-ПАА значення $A_2M/[\eta] = 1.17$ (табл. 3), це свідчить про те, що даний кополімер у розчині знаходиться у вигляді непротікаємих макроклубків з гнучкими ланцюгами. Що і не дивно, так як в даному кополімері 85.45 % ваг. припадає на гнучкі ПАА-ланцюги (табл. 2). Зі збільшенням молекулярної маси декстранової компоненти в кополімерах спостерігається зростання величини $A_2M/[\eta]$ майже в 2 рази (табл. 2, 3). Однак для полісахаридів, а саме целюлози, амілози та їх похідних у термодинамічно хорошому розчиннику при $M \geq 1 \cdot 10^5$ отримано аномально малу величину $A_2M/[\eta]$ [19], що вказує на високий ступінь протікання клубків, тобто на їх рихлу структуру, яка є наслідком підвищеної скелетної жорсткості цих макромолекул. Для наших кополімерів ми, навпаки, спостерігаємо різке збільшення величини $A_2M/[\eta]$ із зростанням вмісту полісахариду — декстрану в кополімері (табл. 1). На нашу думку, це пов'язано з особливістю внутрішньомолекулярної будови макромолекул Д-ПАА. Очевидно, макромолекулярний клубок кополімерів Д-ПАА є непротікаємим і жорстким, що пов'язано з можливістю утворення внутрішньомолекулярних Н-зв'язків між декстрановим і ПАА ланцюгами, що приводить до компактизації макроклубка. Про це свідчить і те, що в ряду кополімерів Д-ПАА при зростанні молекулярної маси макроклубка (M_w) від 0.87 нм для Д20-ПАА до 3.75 нм для Д500-ПАА, тобто в 4 рази, величина R_g збільшується лише вдвічі, а $[\eta]$ — лише в 1.34 рази.

Хоча значення другого віріального коефіцієнта на порядок перевищує значення A_2 у системах, для яких розчинник є близьким до θ (табл.

3), макромолекули Д-ПАА знаходяться в асоційованому стані. Причому із збільшенням вмісту полісахариду в зразках здатність до асоціації в зразках зростає, а значення A_2 практично не змінюється. Таку особливість поведінки даних кополімерів можна попередньо пояснити їх високою здатністю до утворення як внутрішньомолекулярних, так і міжмолекулярних зв'язків, причому міжмолекулярна взаємодія може реалізуватися як через молекули розчинника-води, так і безпосередньо між макромолекулами за рахунок їх гідрофобних областей, аналогічно стабілізації структури у білках [20]. Проте, як відомо, не всі випадки міжмолекулярної взаємодії у розчинах полімерів, особливо для таких складних систем, які здатні утворювати внутрішньомолекулярні полікомплекси, можуть бути описані в рамках існуючих теорій.

Як було зазначено вище (табл. 3) і як видно з рис. 3, при значному зростанні молекулярної маси зразків в ряду кополімерів Д-ПАА ми не спостерігаємо різкого зростання значень характеристичної в'язкості, яка була розрахована за даними рис. 3 і характеризує гідродинамічний об'єм макроклубка в розчині. Це ще раз підтверджує, що структура кополімерів Д-ПАА визначається

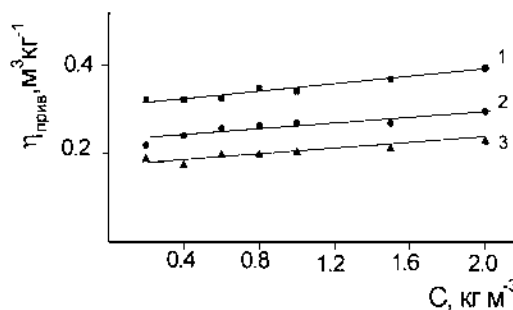


Рис. 3. Концентраційна залежність приведеної в'язкості для Д500-ПАА (1), Д70-ПАА (2) та Д20-ПАА (3).

здатністю компонентів прищепленого кополімеру утворювати внутрішньомолекулярні Н-зв'язки, а саме залежить від співвідношення β мономерних ланок декстранової і ПАА компонент у зразках (табл. 2). Найменше значення β — для кополімеру Д500-ПАА. Тобто в даному випадку утворення внутрішньомолекулярних Н-зв'язків між основним та прищепленими ланцюгами може реалізуватися найбільшою мірою, і, як наслідок, є найбільш компактною структурою макро клубка.

Віскозиметричні дослідження підтвердили вплив молекулярної структури одержаних кополімерів на їх здатність зв'язувати йони важких металів. На рис. 4, як приклад, представлена залежність приведеної в'язкості систем Д-ПАА від концентрації йонів Al^{3+} . Як видно з рис. 4, введення йонів Al^{3+} приводить до значного росту в'яз-

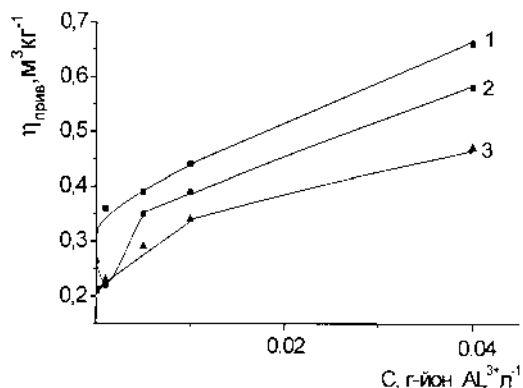


Рис. 4. Залежність приведеної в'язкості розчину прищеплених кополімерів Д500-ПАА (1), Д20-ПАА (2), Д70-ПАА (3) ($C=0.05$ кг·м⁻³) від концентрації йонів Al^{3+} .

кості системи для кополімерів Д500-ПАА і Д70-ПАА у всьому вивченому концентраційному інтервалі введених солей. А для Д20-ПАА при концентрації йона Al^{3+} $C \leq 0.001$ г-йон·л⁻¹ спочатку спостерігається незначне зменшення приведеної в'язкості системи, а потім відбувається зростання в'язкості, як і для систем на основі Д500-ПАА і Д70-ПАА. Це ще раз вказує на різну структуру кополімерів Д-ПАА у водному розчині в залежності від молекулярної маси декстранової компоненти в зразках. Як було показано вище за даними світлорозсіювання і віскозиметрії (табл. 3), асоціати Д20-ПАА мають найбільш рихлу структуру. Тому, очевидно, при концентрації йона Al^{3+} $C \leq 0.001$ г-йон·л⁻¹ спочатку можливе проникнення йонів всередину рихлого асоціа-

ту, тобто координування йона металу відбувається макролігандами одного асоціату. Зразки Д500-ПАА і Д70-ПАА у водному розчині знаходяться у вигляді компактних асоційованих структур, що затруднює проникнення йона всередину асоціату. Збільшення в'язкості вказує саме на те, що йони металу координуються макролігандами декількох полімерних асоціатів, внаслідок чого зростають гідродинамічний радіус і приведена в'язкість. Отже, зв'язування йонів відбувається поверхневими незв'язаними групами кополімеру у всьому концентраційному інтервалі йонів Al^{3+} . Для кополімеру Д20-ПАА відбувається аналогічний процес при збільшенні концентрації йона металу ($C > 0.001$ г-йон·л⁻¹).

Таким чином, вперше було встановлено, що молекулярні параметри продукту реакції при синтезі прищеплених кополімерів поліакриламід та декстрану залежать від довжини полісахаридного ланцюга, на який проводиться щеплення. Структуру даних сполук можна цілеспрямовано модифікувати через варіювання співвідношення мономерних ланок декстрану та ПАА в зразках. Це пов'язано з перерозподілом внутрішньомолекулярних Н-зв'язків в залежності від довжини основного та прищепленого ланцюгів. Встановлено, що при незначній довжині основного ланцюга у водному розчині кополімери Д-ПАА утворюють рихлі асоціати. Зі збільшенням довжини полісахаридного ланцюга в кополімері відбувається компактизація макромолекулярних структур цих кополімерів. Синтезовані кополімери мають не лише науковий, але і практичний інтерес, так як можуть застосовуватися для зв'язування йонів важких металів.

РЕЗЮМЕ. Методом радикальної привитої сополімеризації синтезовано ряд привитих сополімерів на основі декстрана і поліакриламід. Молекулярні характеристики сополімерів були розраховані по даним елементного аналізу, світлорозсіювання і віскозиметрії. Методами світлорозсіювання і віскозиметрії показано, що внутримолекулярна структура синтезованих сополімерів залежить від співвідношення мономерних звеньев декстрана і ПАА в зразках, що пов'язано з перерозподілом внутримолекулярних Н-зв'язків в залежності від довжини основної і привитих ланцюгів. Показано, що синтезовані сополімери можуть зв'язувати йони Al^{3+} в водних середовищах.

SUMMARY. A series of polyacrylamide grafted to Dextran copolymers have been synthesised by ceric-ion-reduced redox initiation method. Molecular characteristic of these compounds were calculated from elemental ana-

lysis, light scattering, viscometry data. Their intramolecular structure depends on the ratio of acrylamide and Dextran monomer units on polymer chains. It deals with the redistribution of H-bonds between main and grafted chains. It was established that graft copolymers polyacrylamide to dextran can bond Al^{3+} ions in aqueous medium.

1. Бектуров Е.А., Бакаурова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. -Алма-Ата: Наука, 1981.
2. Athawale V., Lele V. // Carbohydrate Polymers. -2000. -41. -P. 407—416.
3. Bicak N., Sherrington D., Senkal B. // React.& Func. Pol. -1999. -41. -P. 69—76.
4. Nayak B. R., Singh R.P. // Eur. Polym. J. -2001. -37. -P. 1655, 1666.
5. Araujo M.A., Cunha A.M., Mota M. // Biomaterials. -2004. -25. -P. 2687—2693.
6. Okieimen F.E., OgbaiFun D.E. // Eur. Polym. J. -1996. -32, № 3. -P. 331—315.
7. Tripathy T., Singh R.P. // Ibid. -2000. -36. -P. 1471—1476.
8. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. -Л: Химия, 1987.
9. Желтоножська Т.Б., Вітовецька Т.В., Куцевол Н.В. та ін. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 8. -С. 121—126.
10. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2004. -46, № 5. -С. 839—848.
11. Мельник Н.П., Ускова Е.Т., Момот Л.Н., Усков И.А. // Докл. АН УССР. -1986. Сер. Б. -№ 10. -С. 43—46.
12. Owen D.R., Shen T.C. Structure Solubility Relationship in polymers / Eds F.W. Harris, R.P. Seymour. -New York: Academ. Press, 1977.
13. Farag S., Al-Afaleq E.I. // Carbohydrate Polymers 48. -2002. -P. 1—5.
14. Моравец Г. Макромолекулы в растворе / Под ред. В.А. Каргина и И.А. Туторского. -М: Мир, 1967.
15. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія (Ч.1: Радикальна полімеризація). -Київ: ВЦ "Київський університет", 1999.
16. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Химия, 1976.
17. Demchenko O., Zheltonozhskaya T., Turov A. et al. // Abstr. of 5th Conf. "Electronic processes in organic materials", May 24—29, 2004, Kyiv, Ukraine. -P. 176.
18. Wang L.-Q., Tu K., Li Y. et al. // React. & Func. Pol. -2002. -53, № 19.
19. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. -М.: Химия, 1990.
20. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. -М.: Наука, 1974.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 08.11.2004

УДК 678.643

М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, Я. Намеснік, А. Кропідловська

СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОЕСТЕРНИХ СУМІШЕЙ В ПРИСУТНОСТІ ПЕРОКСИДНОЇ ПОХІДНОЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20

Вивчено структурування епоксидно-олігомерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20, модифікованої гідропероксидом третбутилу смоли ЕД-20, нафтополімерної смоли з епоксидними групами, олігоестеракрилату ТГМ-3 з використанням поліетиленполіаміну як затвердника. Визначено вплив кількості компонентів суміші, тривалості та температури структурування на вміст гель-фракції та твердість плівок, а також на основі ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено хімізм процесу їх формування.

Суміщення епоксидних смол з олігомерами іншої природи проводять, з одного боку, для здешевлення матеріалів на основі епоксидів, а з іншого — з метою покращення властивостей виробів на їх основі [1].

На особливу увагу заслуговують суміші, в склад яких, крім епоксидної смоли, входять олігомери, що містять у своїй структурі ненасичені подвійні зв'язки [1, 2]. У більшості випадків ненасичені олігомери слугують пластифікаторами епоксидних композицій і хімічно не зв'язані з полі-

мерною сіткою структурованої епоксидної смоли [1, 2]. Однак така пластифікація епоксидних композицій, незважаючи на те, що дозволяє зменшити крихкість виробів, у загальному, не покращує їх експлуатаційних властивостей. Це зумовлено тим, що ненасичений олігомер, який хімічно не зв'язаний з молекулами епоксидної смоли, в процесі експлуатації полімерного матеріалу "випотіває" на поверхню виробу і, тим самим, погіршує його властивості [3]. З метою покращення властивостей епоксидно-олігомерних композицій

© М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, Я. Намеснік, А. Кропідловська, 2006